

**Porous carbon fibre prodn. from porous acrylic fibre - for use in active fibrous adsorbents**

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD(MITR)

Inventor: FUKUSHIMA E; IMAI Y; OKADA T

| Patent No     | Kind | Date     | Application No | Kind | Date     | Update | Type |
|---------------|------|----------|----------------|------|----------|--------|------|
| JP 52063428   | A    | 19770525 | JP 1975136900  | A    | 19751114 | 197727 | B    |
|               |      |          | JP 1975136900  | A    | 19751114 |        |      |
| JP 1982056568 | B    | 19821130 |                |      |          | 198251 | E    |

Priority Applications: JP 1975136900 A 19751114

**Alerting Abstract:**

JP A

Process comprises (1) prepn. of porous acrylic fibre (I) contg.  $\geq 85$  wt. % polymerized acrylonitrile and having surface area of 20-80 m<sup>2</sup>/g, (2) treating (I) with hydroxylamine (II), followed by heat-treatment of (I) in an atmosphere of hot air at 150-300 degrees C to simultaneously fix the void structure of (I) and to impart flame-resistance to (I) and (3) baking (I) in an oxidizing atmos. at  $\geq 550$  degrees C to effect 30-60% wt. loss based upon the dry wt. of the flameproofed (I) and to obtain porous fibre contg.  $\geq 60$  wt. % C.

(I) is prepnd. e.g. by wet-spinning acrylonitrile polymer, followed by heat-treatment of the resulting water-swelled filaments while they are still wet. The microvoid structure, and surface openings leading to the microvoids, are fixed by treatment of (I) with (II) to convert the nitrile to amidoxime- or imidoxime gp. The modification of (I) increases its transition temp. and simultaneously accelerates the flame-proofing reaction. The baking increases the surface area of the fibre with 30-60% loss of wt.

Higher yield of activated carbon is obtd.

| International Class Codes (Current) |       |       |           |          |           |
|-------------------------------------|-------|-------|-----------|----------|-----------|
| IPC                                 | Class | Level | Scope     | Position | Level     |
| D01F-009/14                         | -     | -     | Secondary | -        | Version 7 |

DWPI Class: A14; A35; E36; F01; L02;

⑯ 日本国特許庁

# 公開特許公報

⑮ 特開昭 52-63428

⑯ 公開日 昭 52.(1977) 5.25

⑰ 特願昭 50-136900

⑱ 出願日 昭 50.(1975) 11.14

審査請求 未請求 (全7頁)

府内整理番号

6686 47

| ⑲ 日本分類 | ⑳ Int.Cl <sup>2</sup> | 識別記号 |
|--------|-----------------------|------|
| 42 E0  | D01F P/14             |      |



50 13690

## 明細書

### 1. 発明の名称

多孔性炭素繊維の製造法

### 2. 特許請求の範囲

少くとも 55 重量% 以上 の重合されたアクリロニトリルからなる表面積 20 ~ 80 m<sup>2</sup>/g の多孔性アクリル繊維をヒドロキシルアミンと反応せしめてから 150 ~ 300 °C の熱風露囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炎性を付与して多孔性耐炎繊維とした後、550 °C より高温の酸化性ガス露囲気中で熱処理して多孔性耐炎繊維の乾燥重量に対する減損率を 30 ~ 60 %、炭素含有率を 6.0 重量% 以上 とすることを特徴とする多孔性炭素繊維の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、アクリル繊維を出発原料とする多孔性炭素繊維の製造法に関するものである。

多孔性炭素化繊維は、活性炭、シリカゲル、

酸性白土などが気体あるいは液体の脱臭用、脱色用、精製用などの吸着剤として用いられる分野において、これらが粉末あるいは粒状であるための製造及び使用時における欠点をおさない、さらに繊維状であるために製品形態に多様性を求めることができるものである。

このような繊維状吸着材をセルロース系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系物質などを原料として製造する提案もあるが、熱分解、炭化、賦活の工程を経て製造されるとき、これらはいずれも熱分解工程において著しい重量減少をひきおこし、更に賦活処理における重量減少を加えると、出発原料の利用効率あるいは炭素化率は微々たるものといわざるを得ない。

そこで本発明者は、このような出発原料の利用効率を向上させることに留意し、また繊維状吸着材としては從来知られていないタイプであるアクリル系繊維を出発原料として用いて、競争検討した結果本発明に到達した。

アクリル系繊維を出発原料としたときの炭素

化吸率の向上は、高強力炭素繊維の開発の歴史が教えるところである。しかし吸着材としての一つの特性と考えられている表面積について市販の炭素繊維で比較すると、アクリル系の炭素繊維はセルロース系などの炭素繊維よりも著しく小さな表面積を持つていることが特徴的である。表面積は繊維内に微小な空孔が存在するときに大きく検出されるもので、アクリル系炭素繊維は繊維内部に空孔が存在しないのか、あるいは存在してもわずかであることを物語ついている。

しかしながら周知のこととく、アクリル系繊維はアクリロニトリル系重合体を無機溶剤あるいは有機溶剤に溶解し、湿式紡糸あるいは乾式紡糸によって繊維化されるので、紡糸工程にはほとんどの場合脱溶剤洗浄工程が組み込まれている。その結果繊維内部には凝固あるいは脱溶剤工程で非均一層を形成したいわゆるボイド（空孔）を内在させている。

一般のアクリル系繊維、特に高強力炭素繊維

( 3 )

成しており、B E T法によつて測定すると $20\sim80\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつてゐることがわかる。

このような多孔性組織を耐炎化繊維および炭素化繊維にもち込ませ、かつ発達させることが本発明のねらいであるが、通常の方法で製造した多孔質アクリル系繊維では耐炎化の初期段階の空気中での熱処理によつて繊維外表面から空孔に連結する通路が閉塞され、このような状態で耐炎化及び炭素化を行なうと強固な表層を形成してしまうので、炭素化後に賦活処理を行なつても著しく小さな表面積を持つこととなる。

アクリル系繊維から先ず耐炎化繊維を得る方法としては、アクリル系繊維を空気中で熱処理して酸化架橋反応とニトロ基間の環化反応とを促進させることによる方法が代表的であり、このような反応は $200^\circ\text{C}$ 以上の高温度においてすみやかに進行する。

しかしながらアクリル系繊維の分子運動性に関する転移温度は $60\sim160^\circ\text{C}$ とより低温域にあるため、耐炎化処理温度においては、繊維

( 5 )

特開 昭52-63428(2)の出発原料としてのアクリル系繊維では、紡糸工程で発生したボイドを乾燥工程などで消去し繊維内部を均一にすることに考慮がはらわれているが、本発明においてはアクリル系繊維に内在するボイドを崩壊させることなく固定した多孔性アクリル系繊維を出発原料とすることが特徴の一つである。

多孔性アクリル系繊維は吸湿性アクリル系繊維のある種の製造方法において採用されているように、湿式紡糸で得られた水膨潤状態にある繊維糸条を温潤状態で熱処理して得る方法、あるいは水膨潤状態の未乾燥繊維を水浴性の有機又は無機化合物で処理して繊維中のボイドにこれらの化合物を充填したのち熱処理を行ない、その後の工程でボイド中に充填された化合物を溶出せしめる方法などによつて容易に得ることができる。

上記の如き方法で製造した繊維の断面を電子顕微鏡で観察するとミクロファイブリルにかこまれた数百オングストローム直径の空孔組織を形

( 4 )

は部分的にゴム状態あるいは流動状態を経過する。

このような原因によつて生じる多孔性アクリル系繊維の空孔に連結する通路の閉塞を防止するためには少くとも空孔への通路部分のポリマーの分子運動性を抑制して通路の形態を固定する必要がある。

耐炎化反応の進行に先だつ繊維基質の軟化の防止は、アクリル系ポリマーに特有な優れた反応性を利用して、化学反応や架橋反応を生じさせた結果得られる耐熱性構造を形成することによつて達成される。

アクリル系ポリマーの耐熱性変成の方法は、衣料用アクリル繊維の物理的、化学的改質で採用されている方法を応用することができる。たとえば酸あるいはアルカリによつてニトロ基を鹼化し、アミド基あるいはカルボキシル基を生成せしめてから熱処理を行なう方法、そしてヒドラジン類あるいはグアニジン類で処理してから熱処理を行なう方法などであり、いずれ

も耐熱性の向上が認められる。

しかしながらこのようないしは繊維を容易に膨潤せしめるので耐炎化熱処理を行なうと多孔性繊維の空孔への通路を開塞してしまい、本発明の目的のためには著しく限定した処理条件を必要とする。

最も効果的な変成処理はヒドロキシルアミン処理である。

アクリル系ポリマーのヒドロキシルアミン処理は、アミドオキシム化反応あるいはイミドオキシム化反応として知られており、ヒドロキシルアミンの硫酸塩あるいは塩酸塩の全部あるいは一部を中和してPHを6.5～7以上に制御することによって、酸性染料に可染性となる改質アクリル繊維を得るのに使用されている。

しかしながら本発明のためにこのようないしは不要であり、酸性側で処理を行なつてもよい。また処理条件も浴比1:20(95℃)において、硫酸ヒドロキシルアミン濃度で1.0～6.0%wtの濃度範囲の任意の条件で効果を発

(7)

ルアミンと反応せしめてから空気中150～300℃の雰囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炎性を付与して多孔性耐炎繊維とした後、さらにこの多孔性耐炎繊維を950℃より高温度の酸化性ガス雰囲気中で試活処理して、重量減少率を30～60%、炭素含有率を40%以上とすることを特徴とする多孔性炭素繊維の製造法に関するものである。

本発明の原料繊維の製造に用いられるアクリロニトリル系重合体は、少くとも55重量%以上のアクリロニトリルを含有することが必要であり、アクリロニトリルの含量が55重量%未満になると、本発明の処理を行なつても多孔性繊維組織を維持することができない。

アクリロニトリル以外の共重合成分の種類は特に規制されるものではない。

たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸誘導体、アクリルアミド、メタク

リルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン、アクリロイン、メタクロレイン等のアクリロイン誘導体、ヨーピニルビリジン、ヨーメチルーカービニルビリジン等のビニルビリジン誘導体、メタリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等のスルホン酸誘導体、酢酸ビニル、メタクリロニトリル等があげられ、これらは単独でも、組合せでも用いられる。

この耐炎化繊維は出発原料のアクリル系繊維が持っているのとほぼ同程度の表面積を保持しており、かつヨウ素吸着量で表わされる吸着能は市販の活性炭のそれと類似した値を示す。

上記の方法で得られた耐炎繊維を次いで二段化炭素、水蒸気あるいは空気などの酸化性ガスの高温度雰囲気中で試活処理することによって炭素含有率の高い多孔性繊維にことができるが、出発原料繊維の乾燥重量に対する重量減少率が30～60%となるように雰囲気温度、処理時間を選定することによって表面積を著しく増大させることができる。

以上のべたように本発明は表面積が20～80m<sup>2</sup>/gである多孔性アクリル系繊維をヒドロキシ

(8)

ルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン、アクリロイン、メタクロレイン等のアクリロイン誘導体、ヨーピニルビリジン、ヨーメチルーカービニルビリジン等のビニルビリジン誘導体、メタリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等のスルホン酸誘導体、酢酸ビニル、メタクリロニトリル等があげられ、これらは単独でも、組合せでも用いられる。

本発明において使用する多孔性アクリル系繊維とは液体窒素の沸点(77°K)における窒素ガスの吸着等温線からBET法で求めた表面積が20～80m<sup>2</sup>/gとなるミクロな空孔を有するアクリル系繊維であり、たとえば流式紡糸法ではノズルから吐出するときの紡糸浴温度および速度、延伸後の乾燥温度を適切な条件に設定することによって容易に製造することができる。

このようにして作つた繊維は、そのまゝでも

(9)

-155-

(10)

特開 昭52-63428 (4)

表面積は乾燥温度に依存しなくなる。

本発明におけるヒドロキシルアミン処理は、市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いるか、または該無機強酸塩に対して等モル前後の堿基性物質を加えた水溶液中で行なわれる。通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。また堿基性物質としては奇性ソーダ、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ビロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどである。

アクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応してアミドオキシム又はイミドオキシム化するといわれているアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応の程度は、KBr錠剤法の赤外吸収スペクトルを測定することによって $1680\text{cm}^{-1}$ の特性吸収の出現および $2240\text{cm}^{-1}$ の吸収強度の減少から確かめることができる。ここではヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度を次式で定義して尺度と

(12)

した。

$$\text{CN基の変成度(%)} = \left( \frac{\text{ヒドロキシルアミン処理繊維の} 2240\text{cm}^{-1} \text{の吸収強度}}{\text{未処理繊維の} 2240\text{cm}^{-1} \text{の吸収強度}} \right) \times 100$$

ニトリル基の変成度は、ヒドロキシルアミン処理液のヒドロキシルアミン濃度、処理温度および処理時間によつて異なるので、ニトリル基の変成度が10%以上となるようにヒドロキシルアミン処理条件は制御される。

たとえば処理温度が高くなれば変成は速やかに行なわれるので90~95°Cの高温で処理すると短時間で目標値に達するが、同様の目的で比較的低温でヒドロキシルアミンを吸尽させたのちに蒸気処理を行なうのも効果的である。

本発明における耐炎化熱処理は酸素、二酸化窒素、臭素ガス等を含む酸化性雰囲気中で行なわれ、特に加熱空気中で行なうのが取り扱い上容易である。熱処理温度は150~300°Cの温度範囲が採用されるが、その下限温度はヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度およびヒドロキシルアミン処理繊維が湿润状

(13)

-156-

(14)

態にあるかに依存する。

すなわち湿润繊維においては、耐炎化熱処理する前に予備乾燥を行なつた方が耐炎化反応を均一に、かつ短時間に行なうことができるが、上記の温度範囲をとる限り必ずしも本発明の工程として不可欠な工程ではない。またアクリル系繊維のニトリル基の変成度が増大するようにヒドロキシルアミン処理を行なわれると、ニトリル基の変成度が増すにつれて下限温度が高くなるので耐炎化反応はより短時間で得られることになる。ここにいう耐炎化熱処理の下限温度とは多孔性アクリル系繊維の空孔組織を維持するための下限温度を意味し、下限温度において5~30分の等温処理時間をとるならば、その後適当な昇温勾配で高温にもたらすことによつて多孔性耐炎繊維を得ることができる。

本発明における耐炎性的判定は、消防庁の法規性試験法T45認定マイクロバーナー法に準拠して試験を行ない、そのときの耐炎性が優秀(炎、煙全くなし)、あるいは耐炎性良好(炎は全く

なし、若干煙が出る)な状態を耐炎繊維といふ。

本発明における賦活処理は、活性炭の賦活処理に用いられる方法を採用することができるが、空気を窒素ガスなどの不活性ガスで置換した後に賦活処理温度まで昇温することが重量減少率を少くするのに効果的である。賦活処理を行なう酸化性空気はたとえばキャリヤーガスとして窒素ガスを用いて水蒸気を供給する方法で調製され、水蒸気量、処理温度、および処理時間によって重量減少率が30~60%になるようコントロールされる。賦活処理温度は550℃以上が好ましく、550℃以下では表面積を増大させることに関してほとんど効果がない。重量減少率が60%以上になると繊維は著しく脆弱になるにもかかわらず、表面積の増大効果はわずかである。また炭素含有率60%以上の条件も、多孔性炭素繊維を得るために必須条件であり、特に65%以上の炭素含有率とするとが好ましい。

本発明において得られる繊維はファイラメント、

(15)

このようにして得られた繊維(A)を顕微鏡で観察したところ、表面および内部にポイドを多数有しており、またBET法で測定すると、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を持つていた。

上記の方法において5倍の延伸後、糸糸を120℃の熱ローラーで乾燥し、 $2.45 \text{ g/cm}^2$ の加圧水蒸気中で緩和収縮させることによつて得た比較繊維(B)にはポイドがなく表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であつた。

#### 繊維(A)をヒドロキシルアミン硫酸塩

$(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$  10%と苛性ソーダ2.5%を含む水溶液2g(浴比1:20)で95℃3時間処理し、室温で一夜風乾して繊維(C)とした。

繊維(C)のニトリル基の変成度は11.2%であり、表面積は $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

繊維(A), (B), (C)を金枠に定長に固定して、150℃の熱風乾燥機で30分熱処理し、その後2°C/minの昇温速度で270℃にもたらし、2時間放置してから取り出した。これらの繊維の耐

(17)

トウ、および細胞物、不織布などの形態を持つたものであり、それはアクリル系繊維の状態あるいは耐炎化繊維の状態で加工してもよい。

以下に実施例によつて本発明の多孔性耐炎性繊維および多孔性炭素化繊維をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の参考例、実施例中の重合体及び紡糸浴の組成を示すものは重畳基準である。

#### 参考例 1

アクリロニトリル73%、酢酸ビニル7%よりなる重合度約2000の共重合体を重量比23.5%でジメチルアセトアミドに溶解し、沪過脱泡を行なつて紡糸原液とした。この紡糸原液をジメチルアセトアミド55%、60℃の水浴液からなる紡糸浴中にノズルより一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸糸を、次いで、直ちに沸騰水中で洗浄しながら2.1デニールの繊維になるよう5倍に延伸し、脱水後40℃にて乾燥した。

(16)

炎性、表面積、デニールおよび重量変化を比較して第1表に示す。

第1表

|             | デニール<br>(A) | 重量減少率<br>(%) | 表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 耐炎性    |
|-------------|-------------|--------------|----------------------------|--------|
| 繊維Aからの熱処理繊維 | 2.5         | 2.3          | 1以下                        | 少し炎がてる |
| 繊維Bからの熱処理繊維 | 3.0         | 4.2          | 1以下                        | 少し炎がてる |
| 繊維Cからの熱処理繊維 | 2.7         | 2.0          | 3.5                        | 良好     |

繊維(C)からの熱処理繊維は耐炎性繊維となつており、かつ表面積は出発繊維が持つていた水準を保つたが、ヒドロキシルアミン処理を行なつていない繊維(A)の場合には、もともと多数のポイドを持つていない比較繊維(B)と同様に表面積が検知できないものになつていた。

#### 参考例 2

アクリロニトリル75%、アクリル酸メチル4%、メタクリル酸1%よりなる重合度約2200

第 2 表

| 実験番号 | ヒドロキシルアミン硫酸塩濃度(g/B) | 80°C乾燥織維    |                        | 表面積(m <sup>2</sup> /g) |            |
|------|---------------------|-------------|------------------------|------------------------|------------|
|      |                     | ニトリル基変成率(%) | 表面積(m <sup>2</sup> /g) | 150°C熱処理織維             | 190°C熱処理織維 |
| 1    | 0                   | 0           | 61.4                   | 3.9                    | 1以下        |
| 2    | 2                   | 2.0         | 51.4                   | 24.6                   | 1以下        |
| 3    | 5                   | 5.8         | 63.2                   | 41.4                   | 1.2        |
| 4    | 10                  | 12.0        | 58.0                   | 49.8                   | 22.1       |
| 5    | 15                  | 15.1        | 51.7                   | 55.1                   | 46.4       |
| 6    | 20                  | 18.7        | 52.7                   | 51.5                   | 46.1       |
| 7    | 25                  | 33.2        | 41.6                   | 41.5                   | 44.2       |

の共重合体を重量比20%でジメチルアセトアミドに溶解し、沪過脱泡して紡糸原液とした。この紡糸原液をジメチルアセトアミド20%、40°Cの水浴槽からなる紡糸浴中にノズルから一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸条を次いでただちに沸騰水中で洗浄しながら5倍に延伸し、更に3kg/cm<sup>2</sup>Gの加圧水蒸気中で2倍の追加延伸をほどこして、1.2デニールの湿潤織維を得た。この織維を湿润状態のまま3kg/cm<sup>2</sup>Gの加圧水蒸気中で緩和収縮させた後、ヒドロキシルアミン硫酸塩に対して第二リン酸ソーダを1.54倍使用して調製した濃度の異なる処理液中で浴比1:20、温度95°C時間1/20分の条件でヒドロキシルアミン処理を行なつた。これらは脱液し、80°Cで乾燥して表面積および織維のニトリル基変成率を測定した。更にこれらのヒドロキシルアミン処理織維を150°Cおよび190°Cの熱風乾燥機中でそれぞれ30分定長熱処理してから表面積を測定した。結果を第2表に示す。

(19)

190°Cの熱処理を行なつても出発原料織維の表面積が維持されることが示されている。

## 実験例

参考例2における実験1および6の織維をさらに熱風乾燥機中で190°C35分定長で処理したのち、6°C/minの昇温速度で215°Cまで加熱して60分放置し、更に230°Cに昇温して60分放置する方法で耐炎化熱処理を行なつた。

次いで内径8cm、長さ1mの管型高温炉(炉芯は石英ガラス)に上記耐炎化織維約300mgを懸垂させ、500°C、600°C、700°Cおよび800°Cの温度で水蒸気処理を行なつた。その方法はまず常温で、炉芯管内の空気を窒素で十分置換した後、200cc/minの流量の窒素ガスを流しつつ所定の温度まで7°C/minの昇温速度で昇温した。その後窒素ガスをキャリヤーガスとして3.5g/hrの割合の水蒸気を90分間供給した。水蒸気の供給が終了すると窒素ガスを流しつつ降温して織維を取りだした。得

第2表より明らかのように、ヒドロキシルアミン処理を行なつていない織維(実験1)は150°Cの熱処理によつて表面積が著しく低下するのに對し、実験2~7のヒドロキシルアミン処理を行なつた織維においては、出発原料織維の持つ表面積を維持していることが示されている。またニトリル基の変成率が12%以上になると織維が改質されることによつて、

(20)

られた織維の重量減少率、炭素含有率および表面積を第3表に示す。

第 3 表

| 実験1からの織維① | 水蒸気処理温度(C) | 重量減少率(%) | 炭素含有率(%) | 表面積(m <sup>2</sup> /g) |
|-----------|------------|----------|----------|------------------------|
| 実験6からの織維② | 500        | 35       | 84.6     | 3.2                    |
| " (③)     | 600        | 20.6     | 66.1     | 8.3                    |
| " (④)     | 700        | 36.1     | 72.8     | 21.0                   |
| " (⑤)     | 700        | 43.3     | 83.5     | 222.8                  |
| " (⑥)     | 800        | 58.0     | 87.2     | 540.2                  |

本発明の織維である④、⑤および⑥は出発原料のアクリル織維が持つ表面積と同等か、あるいは著しく高い表面積を持つているが、比較織維①および②の表面積は1.0m<sup>2</sup>/g以下の値であった。

(21)

4 前記以外の発明者

広島県大竹市立戸 2-2-7 福島英二

広島県大竹市黒川 3-3-1 関田寿夫